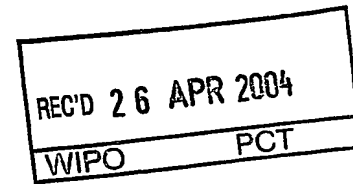


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

103 13 762.9

**Anmeldetag:**

27. März 2003

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Coatings AG, 48165 Münster/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken und Vor-  
richtung für seine Durchführung

**IPC:**

C 08 J, C 09 D, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 12. März 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Stenschus

## **Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken und Vorrichtung für seine Durchführung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken sowie eine zur Durchführung dieses Verfahrens geeignete Vorrichtung.

Es ist bekannt, die als Bindemittel der Pulverlacke verwendeten Festharze, vorzugsweise Polyadditionsharze, wie Polyurethane, Polyepoxide oder (Co)Polymerisate olefinisch ungesättigter Monomere, im sogenannten batch-Verfahren oder kontinuierlich herzustellen.

Beim batch-Verfahren wird zunächst mindestens ein in einem Lösungsmittel gelöstes Monomer zu einem Polyadditionsharz (co)polymerisiert, und in dem sich anschließenden strip-Vorgang wird das Polyadditionsharz zumindest im Wesentlichen von dem Lösungsmittel befreit. Bei der kontinuierlichen Herstellung werden die zur Herstellung des Polyadditionsharz notwendigen Monomeren kontinuierlich einem Reaktionsvolumen zugeführt.

Das im batch-Verfahren oder kontinuierlich hergestellte Polyadditionsharz wird auf eine Temperatur gebracht, in der es schmelzflüssig wird oder bleibt und zusammen mit einem Vernetzer coextrudiert werden kann, ggf. unter zusätzlicher Zugabe weiterer Additive, wie Lichtschutzmittel. Das Extrusionsprodukt wird dann nach Erstarrung zu dem Pulverlack fein vermahlen.

Eine Lackierung von Bauteilen mittels des Pulverlacks erfolgt dadurch, dass das Pulver – meist im elektrischen Feld unter elektrostatischer Wirkung – auf dem Bauteil niedergeschlagen wird. Anschließend wird zumindest die Pulverschicht auf eine oberhalb der Extrusionstemperatur liegende Vernetzungstemperatur aufgeheizt, bei der durch Vernetzung aus der Pulverschicht die geschlossene Lackschicht entsteht.

Es hat sich nun gezeigt, dass sich, obwohl die Extrusionstemperatur niedriger als die Vernetzungstemperatur ist, bereits während des Extrusionsvorgangs

unerwünschte vorvernetzte Partikel bilden. Ferner hat es sich als schwierig erwiesen, während des Extrusionsverfahrens weitere Additive wie Lichtschutzmittel etc. hinzuzufügen, was jedoch – je nach den gewünschten Eigenschaften des Pulverlacks – unverzichtbar ist.

5

Um den Anteil an vorvernetzten Partikel zu verringern, schlägt die EP 1 253 174 A1 zwecks Reduzierung der Extrusionstemperatur vor, den Vernetzer in einer zumindest zu 20 % in einem Lösungsmittel gelösten Form mit dem Harz zu coextrudieren und anschließend das Lösungsmittel unter einem reduzierten Druck zu entfernen. Die Verwendung von Lösemittel ist aber nachteilig, weil sie einen zusätzlichen Sicherheitsaufwand erfordern und entsorgt werden müssen.

10

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung zu schaffen, mit dem bzw. 15 der der Anteil an vorvernetzten Partikeln gegenüber dem Stand der Technik reduziert ist, ohne dass es hierzu des Einsatzes von Lösungsmitteln bedarf.

Diese Aufgabe ist durch das in Anspruch 1 wiedergegebene Verfahren und – in ihrem konstruktiven Aspekt – durch die in Anspruch 10 wiedergegebene 20 Vorrichtung gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt die folgenden Schritte:

25

- Herstellung einer Polyadditionsharzschmelze mittels eines Taylorreaktors bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Polyadditionsharzes;
- Zuführen der Polyadditionsharzschmelze zu einer Homogenisierungsvorrichtung;
- Zugabe eines Vernetzers zu der Homogenisierungsvorrichtung zum Herstellen einer Komponentenschmelze;
- 30 - Abkühlen der Komponentenschmelze zur Verfestigung zum Endprodukt;
- Pulverisieren des Endprodukts.

Die Polyadditionsharzschmelze, die erfindungsgemäß mittels eines Taylorreaktors hergestellt wird, wird im Gegensatz zum Stand der Technik nicht auf ein Kühlband gegeben und abgekühlt, sondern ohne zwischengeschalteten Kühlschritt einer Homogenisierungsvorrichtung zugeführt. Dieser wird dann – vorzugsweise in

5 pulver- oder schmelzflüssiger Form – der Vernetzer sowie gegebenenfalls mindestens ein Additiv beigemischt. Durch die geringe Viskosität der Polyadditionsharzschmelze während des Homogenisiervorganges wird eine deutlich bessere Homogenisierung der Mischung erreicht.

10 Besonders günstig auf den Homogenisierungsgrad wirkt es sich aus, wenn der Vernetzer ebenfalls in schmelzflüssiger Form beigefügt wird. Da zum Erreichen eines gewünschten Homogenisierungsgrades im Vergleich zu bislang bekannten Verfahren die Komponentenschmelze nur eine vergleichsweise kurze Zeit in der Homogenisierungsvorrichtung verweilen muß, reduziert sich der Anteil

15 vorvernetzter Partikel.

Der Vernetzer kann parallel zu der Polyadditionsharzschmelze der Homogenisierungsvorrichtung zugeführt werden. Die Verweilzeit des Vernetzers in der Homogenisierungsvorrichtung entspricht dann derjenigen der

20 Polyadditionsharzschmelze.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, den Vernetzer zu der Polyadditionsharzschmelze über einen Seitenstrang derart zuzuführen, dass die Verweilzeit des Vernetzers in der Homogenisierungsvorrichtung geringer ist als diejenige der

25 Polyadditionsharzschmelze. Dies empfiehlt sich insbesondere dann, wenn eine gleich lange Verweildauer von Polyadditionsharzschmelze und Vernetzer in der Homogenisierungsvorrichtung zu einem zu großen Anteil an vorvernetzten Partikeln führen würde.

30 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehene Vorrichtung umfaßt einen Taylorreaktor mit einem Einlaßbereich zur Zufuhr der Prozessstoffe zum Herstellen einer Polyadditionsharzschmelze und mit einem Auslass zur Abgabe der Polyadditionsharzschmelze. Ferner ist eine

Homogenisierungsvorrichtung vorgesehen, die mindestens einen ersten und einen zweiten Einlass zur Zufuhr der von dem Taylorreaktor abgegebenen Polyadditionsharzschmelze und eines Vernetzers aufweist. Ferner ist die Homogenisierungsvorrichtung mit einem Auslass versehen, über den die

5 Komponentenschmelze – d.h. das Gemisch aus Polyadditionsharzschmelze und Vernetzer – an eine Kühlvorrichtung und von dort an eine Mahlvorrichtung, beispielsweise einer Sichertmühle, insbesondere Horizontal-Prall-Sichertmühle, abgebar ist.

- 10 Zwischen dem Taylorreaktor und der Homogenisierungsvorrichtung kann eine Entgasungsvorrichtung zum Abzug von Monomerresten und Initiator-Zerfallsprodukten aus der Polyadditionsharzschmelze eingeschaltet sein. Sie ist zwingend erforderlich, wenn die Homogenisierungsvorrichtung eine Gasabgabe nicht erlaubt, wie dies beispielsweise bei statischen Mischern der Fall sein kann.
- 15 Findet als Homogenisierungsvorrichtung ein Entgasungsextruder Verwendung, so kann auf die Entgasungsvorrichtung verzichtet werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung weist Mittel zur Zugabe mindestens eines Additivs in den Taylorreaktor und/oder in die

20 Homogenisierungsvorrichtung auf. Letztere ist vorzugsweise als statischer Mischer oder Extruder ausgebildet, dem zumindest die Polyadditionsharzschmelze und der Vernetzer – ggf. über einen Seitenstrang – zuführbar ist. Stoffgemische können dabei dem Taylorreaktor und/oder der Homogenisierungsvorrichtung über Mischvorrichtungen, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE

25 199 60 389 A 1, Spalte 4, Zeile 55, bis Spalte 5, Zeile 34, beschrieben werden, zugeführt werden.

Der Taylorreaktor weist vorzugsweise ein ringspaltförmiges Reaktionsvolumen auf, das sich zu einem Auslassbereich des Reaktors öffnet. Der Taylorreaktor ist

30 mit einem Rotor versehen, der vorzugsweise lediglich an einer seiner Stirnseiten um seine Mittellängsachse drehbar gelagert ist. Die gelagerte Stirnseite des Taylorreaktors befindet sich vorzugsweise im engsten Bereich des Reaktionsvolumens, in dem auch der Einlassbereich vorgesehen ist. Dabei kann

oder können das Reaktorgehäuse bzw. die Reaktorwand und/oder der Rotor derart ausgestaltet sein, dass der Querschnitt des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens vom Einlassbereich zum Auslassbereich zunächst ansteigt, der Querschnittsanstieg aber zumindest über einen Teil der Länge des Rotors nicht zunimmt, wie dies in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 102 50 420.2 beschrieben wird.

Ist der Auslassbereich – wie besonders bevorzugt – oberhalb des nichtgelagerten Endes des Rotors vorgesehen, und verbreitert sich – ebenfalls besonders bevorzugt – der Auslassbereich über das Reaktionsvolumen hinaus in Durchflussrichtung oder bleibt der Auslassbereich gleich und verjüngt sich anschließend zu einem Produktionsauslass, so wird die Ausbildung von Totvolumina, in denen sich die Verweilzeiten des in dem Reaktor befindlichen Reaktionsproduktes unkontrolliert verlängern würden, nahezu vollständig vermieden. Unerwünschte Reaktionen durch zu lange Verweilzeiten in dem Reaktor werden hierdurch wirksam vermieden.

Ebenfalls zur Vermeidung von Totvolumina ist an den Auslaßbereich des Taylorreaktors ein Produktauslass mit seinem größten Durchmesser angeschlossen, der sich in Durchflussrichtung der Polyadditionsharzschmelze verjüngt. Umfaßt der Produktauslass – wie ebenfalls besonders bevorzugt – ein Druckhalteventil, so kann in dem Taylorreaktor ein Druck aufgebaut und ggf. geregelt werden, so dass die Polyadditionsharzschmelze kontinuierlich ausgetragen werden kann.

25

Die Erfindung soll nun anhand der beigefügten Zeichnungen im einzelnen beschrieben werden. Es zeigen:

Fig. 1 – schematisch – eine erfindungsgemäße Vorrichtung sowie  
Fig. 2 eine bevorzugte Ausführungsform des einen Teil der Vorrichtung bildenden Taylorreaktors.

Die in Fig. 1 als ganzes mit (100) bezeichnete Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Pulverlacken umfaßt einen Taylorreaktor (1). Er weist ein ringspaltförmiges Reaktionsvolumen (2) auf, das sich in Durchflussrichtung verbreitert und durch ein Reaktorgehäuse bzw. eine Reaktorwand (3) und, einen Rotor (4) und einen Reaktorboden (5) definiert ist. Im Bereich des Reaktorbodens (5), d.h. im engsten Bereich des Reaktionsvolumens münden Zuläufe (8.1) für die Prozessstoffe in das Reaktionsvolumen (2). Beim Durchfluss durch das Reaktionsvolumen (2) findet nach oben fortschreitend die Umwandlung der Prozeßstoffe in das Produkt statt, das über einen Produktablauf (10), der zentral oberhalb des stirnseitigen Endes (4.2) des Rotors (4) angeordnet ist, abgeführt werden. In den Produktablauf (10) ist ein Druckhalteventil (11) eingeschaltet, welches den Druck in dem Reaktor vorzugsweise zwischen etwa 1 und 10 bar, typischerweise 2 bis 4 bar, hält. Nach Durchtritt des Produkts durch das Druckhalteventil (11) tritt es bei dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel in ein Entspannungsgefäß (13) ein, in dem Atmosphärendruck und vorzugsweise Unterdruck herrscht. Das Entspannungsgefäß (13) dient als Entgasungsvorrichtung. Durch den Druckabfall entweichen Monomerreste, die nicht im Taylorreaktor (1) umgewandelt wurden, sowie Verfallsprodukte von Initiatoren, die dem Taylorreaktor (1) zur Polymerisation der Monomere beispielsweise durch die Zuläufe (8.1) zugeführt wurden.

Das Entspannungsgefäß (13) ist vorzugsweise mit einem in der Zeichnung nicht dargestellten Düsen- oder Sprühsystem ausgerüstet, so dass beim Entspannen des unter Druck aus dem Taylorreaktor (1) über eine Düse in das Gefäß (13) geförderten Produkts schon ein Großteil der flüchtigen Anteile aus der Schmelze entweicht und über ein ebenfalls nicht dargestelltes Vakuumsystem in bekannter Weise entfernt werden kann. Eine derartige Anordnung bzw. ein derartiges Verfahren sind als „Flash-Zone“ bzw. „Flash-Verfahren“ bekannt. Entgasungsvorrichtungen sind übliche und bekannte Teilverdampfer oder Stragentgaser.

Von dem Entspannungsgefäß (13) wird das im Taylorreaktor erzeugte Polyadditionsharzschmelze über die Leitung (14) und eine in diese eingeschaltete Pumpe (15) einer Homogenisierungsvorrichtung (16) zugeführt, die in dem dargestellten Ausführungsbeispiel als statischer Mischer mit zwei Zufuhröffnungen ausgebildet ist. An die zweite Zufuhröffnung der Homogenisierungsvorrichtung (16) ist über eine Leitung (17) ein Vorratsbehälter (18) angeschlossen, der den zur Ausbildung der Komponentenschmelze benötigten Vernetzer sowie gegebenenfalls Additive in fließfähiger Form enthält. In der Homogenisierungsvorrichtung (16) werden die Polyadditionsharzschmelze und der fließfähige Vernetzer miteinander vermischt.

Wird als Homogenisierungsvorrichtung (16) ein Extruder verwendet, so kann in einer weiteren und vereinfachten Form des Verfahrens die Entgasung der Polymerschmelze im Extruder (16) erfolgen. Dadurch kann Entspannungsgefäß (13) entfallen oder lediglich als Pufferbehälter genutzt werden

Die Komponentenschmelze wird über eine an den Extruder angeschlossene Abgabelleitung (19) einer Kühleinrichtung (20) zugeführt, die hier schematisch als Kühlband dargestellt ist. Die erkaltete und damit erstarrte Komponentenschmelze (21) wird in einem Sammelbehälter (22) aufgefangen und von dort einer in der Zeichnung nicht dargestellten Pulverisiervorrichtung – meist einer Pulvermühle – zugeführt, wie durch den Pfeil P symbolisiert werden soll.

Wesentlich bei dem mittels der erfindungsgemäßen Vorrichtung durchgeführten Verfahren ist es, dass das von dem Taylorreaktor (1) abgegebene Reaktionsprodukt, das typischerweise eine Temperatur von etwa 140° C aufweist, unter annähernd dieser Temperatur in der hiermit verbundenen schmelzflüssigen Form der Homogenisierungsvorrichtung (16) zugeführt wird. Da der Vernetzer ebenfalls in fließfähiger, d.h. insbesondere in pulverförmiger oder schmelzflüssiger Form zugeführt wird, kann die Vermischung in der Homogenisierungsvorrichtung bis zu einem hohen Homogenisierungsgrad in einer so kurzen Zeit erfolgen, dass Vernetzungsreaktionen während des Durchtritts durch die Homogenisierungsvorrichtung (16) nahezu oder völlig ausbleiben. Die von der



Kühleinrichtung (20) abgegebene erstarrte Komponentenschmelze (21) enthält daher lediglich zu vernachlässigende Anteile an vorvernetzten Partikeln.

5 Eine bevorzugte Ausführungsform eines für die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Taylorreaktors (1) ist in Fig. 2 im einzelnen dargestellt. Er umfasst eine äußere Reaktorwand oder ein Reaktorgehäuse (3), die – wie bereits oben erwähnt – zusammen mit dem Reaktorboden (5) und dem Rotor (4) ein ringspaltförmiges Reaktionsvolumen (2) bildet. Der untere und gleichzeitig engste Bereich des Reaktionsvolumens (2) bildet den Einlassbereich (8), in den die seitlichen Zuläufe (8.1) münden. In den in Fig. 2 links dargestellten Zulauf ist eine Mischvorrichtung (12) integriert, so dass über diesen Zulauf (8.1) mehrere Komponenten in vorgemischtem Zustand zugeführt werden können.

10 15 Der Rotor (4) ist ausschließlich an seinem unteren, im Einlaßbereich (8) befindlichen Ende (4.1) drehbar gelagert. Dem Rotationsantrieb dient eine mit dem Rotor gekoppelte Antriebswelle (7). Die Abdichtung des Reaktionsvolumens erfolgt über eine Gleitrichtdichtung (6), die zwischen dem Rotor (4) und dem Reaktorboden (5) angeordnet ist. An seiner dem drehbar gelagerten Ende (4.1) gegenüberliegenden Seite (4.2) ist der Rotor (4) nicht gelagert, so dass das ringspaltförmige Reaktionsvolumen im Bereich der oberen Stirnseite des Rotors (4) im wesentlichen totvolumenfrei in einen Auslassbereich (9) übergeht. Letzterer verjüngt sich zu einem Produktablauf (10), der wiederum konisch zulaufend in eine zum Druckhalteventil (11) führende Leitung (10.1) mündet.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist oder sind das Reaktorgehäuse bzw. die Reaktorwand (3) und/oder der Rotor (4) derart ausgestaltet sein, dass der Querschnitt des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) vom Einlassbereich (8) zum Auslassbereich (9) zunächst ansteigt, der Querschnittsanstieg aber zumindest über einen Teil der Länge des Rotors (4) nicht zunimmt, wie dies in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 102 50 420.2 beschrieben wird.

30

Bei den Polyadditionsharzschmelzen handelt es sich vorzugsweise um die Schmelzen von Polyurethanen, Polyepoxiden und (Co)Polymerisaten olefinisch ungesättigter Monomere; insbesondere Copolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomere.

Die Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere können eine statistische oder alternierende Verteilung der einpolymerisierten Monomere aufweisen oder Blockmischpolymerisate oder Pfropfmischpolymerisate sein. Sie können durch radikalische, anionische oder kationische, insbesondere radikalische, (Co)Polymerisation, Blockmischpolymerisation oder Pfropfmischpolymerisation mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden.

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere sind acyclische und cyclische, gegebenenfalls funktionalisierte Monoolefine und Diolefine, vinylaromatische Verbindungen, Vinylether, Vinylester, Vinylamide, Vinylhalogenide, Allylether und Allylester, Acrylsäure, und Methacrylsäure und deren Ester, Amide und Nitrile und Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure und deren Ester, Amide, Imide und Anhydride.

Beispiele geeigneter Monoolefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Cyclobuten, Cyclopenten, Dicyclopenten und Cyclohexen.

Beispiel geeigneter Diolefine sind Butadien, Isopren, Cyclopentadien und Cyclohexadien.

Beispiele geeigneter vinylaromatischer Verbindungen sind Styrol, alpha-Methylstyrol, 2-, 3- und 4-Chlor-, -Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- und -Butyl- und tert.-Butylstyrol und -alpha-methylstyrol.

Ein Beispiel einer geeigneten Vinylverbindung bzw. eines funktionalisierten Olefins ist Vinylcyclohexandiol.

Beispiele geeigneter Vinylether sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und Pentylvinylether, Allylmonopropoxylat sowie Trimethylolpropan-mono-, -di- und -triallylether.

5

Beispiel geeigneter Vinylester sind Vinylacetat und -propionat sowie die Vinylester der Versätsäure und anderer quartärer Säuren.

Beispiele geeigneter Vinylamide sind N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Butyl-, N-Amyl-, N-Cyclopentyl- und N-Cyclohexylvinylamid sowie N-Vinylpyrrolidon und -epsilon-caprolactam.

10

Beispiele geeigneter Vinylhalogenide sind Vinylfluorid und -chlorid.

15 Beispiele geeigneter Vinylidenhalogenide sind Vinylidenfluorid und chlorid.

Beispiele geeigneter Allylether sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Phenyl- und Glycidylmonoallylether.

20 Beispiele geeigneter Allylester sind Allylacetat und -propionat.

Beispiele geeigneter Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, 2-Ethyl-hexyl-, Isodecyl-, Decyl-, Cyclohexyl-, t-Butylcyclohexyl-, Norbornyl-, Isobornyl-, 2- und 3-Hydroxypropyl-, 4-Hydroxybutyl-, Trimethylolpropanmono-, Pentaerythritmono- und Glycidyl(meth)acrylat. Außerdem kommen noch die Di-, Tri- und Tetra(meth)acrylate von Ethylenglykol, Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Butylenglykol, Dibutylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit in Betracht. Allerdings werden sie nicht alleine, sondern immer in untergeordneten Mengen gemeinsam mit den monofunktionellen Monomeren verwendet.

25

30

Beispiele geeigneter Amide der Acrylsäure Methacrylsäure sind (Meth)Acrylsäureamid sowie (Meth)Acrylsäure-N-methyl-, -N,N-dimethyl-, -N-ethyl-, -N-propyl-, -N-butyl-, -N-amyl-, -N-cyclopentyl- und -N-cyclohexylamid.

5 Beispiele geeigneter Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

10 Beispiele geeigneter Ester, Amide, Imide und Anhydride der Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure sind Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäuredimethyl-, -diethyl-, -dipropyl- und -dibutylester, Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäurediamid, Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäure-N,N'-dimethyl-, -N,N,N',N'-tetramethyl-, -N,N'-diethyl-, -N,N'-dipropyl-, -N,N'-dibutyl-, -N,N'-diamyl-, -N,N'-dicyclopentyl- und -N,N'-dicyclohexyldiamid, Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäureimid und Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäure-N-methyl-, -N-ethyl-, -N-propyl-, -N-butyl-, -N-amyl-, -N-cyclopentyl- und -N-cyclohexylimid sowie Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäureanhydrid.

20 Vorzugsweise werden die olefinisch ungesättigten Monomere so ausgewählt, dass (Meth)Acrylat(co)polymerisate, bevorzugt (Meth)Acrylat(co)polymerisate, besonders bevorzugt (Meth)Acrylatcopolymerisate und insbesondere Methacrylatcopolymerisate resultieren.

25 Die vorstehend beschriebenen Monomeren können radikalisch, kationisch oder anionisch polymerisiert werden. Vorteilhafterweise werden sie radikalisch polymerisiert. Hierzu können die üblichen und bekannten anorganischen Radikalstarter oder Initiatoren wie Wasserstoffperoxid oder Kaliumperoxodisulfat oder die üblichen und bekannten organischen Radikalstarter oder Initiatoren wie Dialkylperoxide, z.B. Di-tert.-Butylperoxid, Di-tert.-amylperoxid und Dicumylperoxid; Hydroperoxide, z.B. Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid; Perester, z.B. tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat und tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Bisazoverbindungen wie Azobisisobutyronitril; oder C-C-Starter wie 2,3-Dimethyl-

2,3-diphenyl-butan oder -hexan verwendet werden. Es kommt indes auch Styrol in Betracht, das die Polymerisation auch ohne Radikalstarter thermisch initiiert.

Für die Herstellung der Polyadditionsharzschmelzen wird mindestens eines der vorstehend beschriebenen Monomere über einen seitlichen Zulauf (8.1) in den Einlassbereich (8) des erfindungsgemäßen Taylorreaktors (1) dosiert. Vorzugsweise werden mindestens einer der vorstehend beschriebenen Radikalstarter oder Initiatoren vorzugsweise zusammen mit mindestens einem Monomeren über einen weiteren seitlichen Zulauf zudosiert.

Das Monomer oder die Monomeren werden in dem ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2) zumindest teilweise unter den Bedingungen der Taylorströmung polymerisiert. Das resultierende flüssige Polyadditionsharz wird aus dem ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2) in den Auslassbereich (10) und von da aus in den Produktablauf (10.1) gefördert und über das Druckhalteventil (11) ausgetragen.

Vorzugsweise sind in einem Teil des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) oder im ganzen ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2), insbesondere im ganzen ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2), die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt. Dabei können sowohl laminare als auch turbulente Taylorwirbelströmungen entstehen oder Zwischenformen von laminar bis turbulent.

Die Temperatur des Reaktionsmediums kann breit variieren und richtet sich insbesondere nach dem Monomeren mit der niedrigsten Zersetzungstemperatur, nach der Temperatur, bei der die Depolymerisation eingesetzt, sowie nach der Reaktivität des oder der Monomeren und der Initiatoren. Vorzugsweise die Polymerisation bei Temperaturen von 100 bis 200, bevorzugt 130 bis 180 und insbesondere 150 bis 180 °C durchgeführt.

Die Polymerisation kann unter Druck durchgeführt werden. Vorzugsweise liegt der Druck bei 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 25 und insbesondere 1 bis 10 bar.

Die Durchlaufzeit kann breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Reaktivität der Monomeren und der Größe, insbesondere der Länge, des erfindungsgemäßen Taylorreaktors. Vorzugsweise liegt die Durchlaufzeit bei 10 Minuten bis 2 Stunden, insbesondere 20 Minuten bis 1 Stunde.

5

Es ist ein ganz besonderer Vorteil, dass der Umsatz der Monomeren  $> 70$  Mol% ist. Überraschenderweise können Umsätze  $> 80$ , bevorzugt  $> 90$ , besonders bevorzugt  $> 95$ , ganz besonders bevorzugt  $> 98$  und insbesondere  $> 98,5$  Mol% problemlos erzielt werden. Dabei kann sich, wie dies bei der Polymerisation in Masse üblich ist, die kinematische Viskosität  $\nu$  mindestens verzehnfachen, insbesondere mindestens verhundertfachen.

10

Das Molekulargewicht der Polyadditionsharze kann breit variieren und ist im wesentlichen nur durch die maximale kinematische Viskosität  $\nu$  bei der der Taylorreaktor (1) zumindest in Teilbereichen die Bedingungen der Taylorströmung aufrechterhalten kann, begrenzt. Vorzugsweise liegen die zahlenmittleren Molekulargewichte der in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten Polyadditionsharze bei 800 bis 50.000, bevorzugt 1.000 bis 25.000 und insbesondere 1.000 bis 10.000 Dalton. Vorzugsweise ist die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts  $< 10$ , insbesondere  $< 8$ .

15

20

## Beispiel

### Die Herstellung eines Pulverlacks

25

Der verwendete Taylorreaktor (1) wies ein ringspaltförmiges Volumen (2) von 2,3 Liter sowie im unteren Bereich eine Spaltbreite von 8 mm und im oberen Teil von 32 mm auf. Der Rotor (4) war insgesamt 567 mm lang. Vom Einlassbereich (8) her gesehen, stieg die Spaltbreite des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) auf einer Strecke des Rotors (4) von 222 mm von 8 mm auf 32 mm an. Auf der restlichen Strecke von 345 mm blieb die Spaltbreite bis zum Auslassbereich konstant bei 32 mm. Alle Anlagenteile waren über einen Doppelmantel (3) beheizbar. Dieser war unterteilt in zwei Heizzonen im Reaktorteil, wobei im

30

unteren Teil über das Heizmedium Thermalöl eine Temperatur von 170° C und im oberen Teil eine Temperatur von 140°C im Heizmantel vorgegeben wurden. Der Auslassteil (10) war ebenfalls über den Heizmantel auf 140° beheizt.

- 5 Der Taylorreaktor (1) wurde vollständig mit dem organischen Lösungsmittel Shellsol A gefüllt, um über das Druckhalteventil (11) den für die Polymerisation notwendigen Druck aufzubauen und die Polymerisationstemperatur einzustellen. Die Reaktormanteltemperatur wurde auf 170°C im unteren Bereich eingestellt. Der Rotor (4) wurde vor der Zudosierung der Zuläufe (8.1) in Betrieb genommen, die Drehzahl betrug  $500 \text{ min}^{-1}$ . Das organische Lösemittel wurde anschließend durch die Monomer- und Initiatorzuläufe verdrängt. Der Vorlauf an Copolymerisat wurde verworfen.

Für die Copolymerisation wurden zwei Zuläufe I und II in der unten aufgeführten Zusammensetzung verwendet.

**Tabelle 1: Stoffliche Zusammensetzung der Zuläufe I und II**

	Stoff	Anteil
Zulauf I	Styrol	24,2%
	Methylmethacrylat	29,1%
	Glycidylmethacrylat	27,1%
Zulauf II	Tert. Butylcyclohexylacrylat	16,5%
	Mercaptoethanol	0,2%
	Di-tertbutylperoxid	0,7%
	Di-tert-amylperoxid	2,2%

Der Zulauf I wurde mit einem Massenstrom von 92,8 g/min und der Zulauf II mit einem Massenstrom von 22,6 g/min vermischt. Die resultierende Mischung I + II wurde mit einem Massenstrom von 115,4 g/min in den Einlassbereich (8) eindosiert. Die Vermischung und Zudosierung erfolgte über rechnergesteuerte Kolbenmembranpumpen. Während der Polymerisation wurde der Druck per Hand am Druckhalteventil geregelt.

Das nach dem Vorlauf resultierende Copolymerisat wurde über das Druckhalteventil (11) kontinuierlich ausgetragen und über ein isoliertes Rohr in ein beheiztes Entspannungsgefäß (13) (Pufferbehälter) geleitet. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des Copolymerisats lag bei 2768 Dalton und sein massenmittleres Molekulargewicht bei 8351 Dalton. Die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts betrug demnach 3,0. Der Umsatz, ermittelt mit Hilfe der Gaschromatographie, lag bei 98,8 %. Die Schmelzviskosität des Polymerisat bei 170 °C bei 3,2 Pas.

Aus dem Entspannungsgefäß (13) wurden die geringen Anteile Restmonomere sowie Initiatorzerfallsprodukte mittels Vakuum entfernt.

Mittels einer Zahnradpumpe (15) wurde die Polymerschmelze mit 6,9kg/h in einen statischen Mischer (16) gepumpt. Parallel dazu wurde aus einem zweiten, auf 135°C beheizten Behälter (17) eine Mischung aus Vernetzer und Additiven (siehe Tabelle 2) ebenfalls über eine Zahnradpumpe über die Leitung (17) mit 2,5kg/h in den statischen Mischer dosiert.

**Tabelle 2: Stoffliche Zusammensetzung der Mischung aus Vernetzer und Additiven**

Rohstoff	Gew.Anteil %	
Dodecandisäure	87,89	
Handelsüblicher UV-Absorber auf Triazinbasis	7,45%	
Handelsüblicher Radikalfänger Basis sterisch gehindertes Amin (HALS)	3,73%	
Handelsübliches Entgasungsmittel (benzoinhaltig)	2,24%	
Handelsübliches Antivergilbungsmittel	7,45%	
Handelsübliches Antivergilbungsmittel auf Phosphitbasis	0,92%	
Handelsübliches Verlaufsmittel auf Polysiloxanbasis	1,12%	



Der statische Mischer (16) bestand aus einem Stahlrohr mit einer Packung aus Sulzer-SMX-Mischelementen, Durchmesser der Mischelemente 8mm, Gesamtlänge der Packung 120mm.

- 5 Die schmelzehomogenisierte Mischung (21) wurde nach Austrag (19) aus dem statischen Mischer auf der Kühlvorrichtung (20) sofort abgekühlt, vorzerkleinert und in dem Behälter (22) gesammelt.

Anschließend wurde das Grobgut auf einer Laborzerkleinerungsmühle (P) auf eine Feinheit von X50 ~ 40 – 60µm gemahlen.

Der so erhaltene Pulverklarlack wurde auf Stahlbleche, die mit einer kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotauchlackierung, einem wäßrigen Füller (während 20 min bei 155°C eingebrannt) und einem handelsüblichen

- 15 Wasserbasislack (während 10 min bei 80°C vorgetrocknet) vorbeschichtet waren, mittels Corona-Pulverlackpistole appliziert und während 30 min bei 150° C eingebrannt. Die so erhalten Pulverklarlackierung hatte einen hohen Glanz von 91° sowie eine sehr gute Lösemittelbeständigkeit (200 Doppelhübe im Methylethylketon-Test).

20

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken, mit den folgenden Schritten:

- 5       - Herstellen einer Polyadditionsharzschmelze mittels eines Taylorreaktors (1) bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Polyadditionsharzes;
- Zuführen der Polyadditionsharzschmelze zu einer Homogenisierungsvorrichtung (16);
- 10       - Zugabe eines Vernetzers zu der Homogenisierungsvorrichtung (16) zum Herstellen einer Komponentenschmelze;
- Abgabe der Komponentenschmelze an eine Abkühleinrichtung (20) zur Verfestigung zum Endprodukt;
- Zufuhr des Endprodukts zu einer Pulverisierungseinrichtung P.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyadditionsharzschmelze vor dem Eintritt in die Homogenisierungsvorrichtung (16) entgast wird.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des Vernetzers in pulver- oder schmelzflüssiger Form erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer parallel zu der Polyadditionsharzschmelze der Homogenisierungsvorrichtung (16) zugeführt wird.

25

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer zu der Polyadditionsharzschmelze über einen Seitenstrang der Homogenisierungsvorrichtung zugeführt wird.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Homogenisierung statisch erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Homogenisierung dynamisch erfolgt.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Additive dem Vernetzer und/oder der Polyadditionsharzschmelze zugeführt werden.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyadditionsharze Polyurethane, Polyepoxide oder (Co)Polymerisate olefinisch ungesättigter Monomere sind.
- 15 10. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, mit einem Taylorreaktor (1) mit einem Einlaßbereich (8) zur Zufuhr der Prozeßstoffe zum Herstellen einer Polyadditionsharzschmelze und mit einem Auslass (10) zur Abgabe der Polyadditionsharzschmelze,
- 20 mit einer Homogenisierungsvorrichtung (16), die mindestens einen ersten und zweiten Einlaß zur Zufuhr der von dem Taylorreaktor abgegebenen Polyadditionsharzschmelze und des Vernetzers sowie einen Auslaß umfaßt, über den ein Produkt von der Homogenisierungseinrichtung (16) abgebar ist.
- 25 11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Zulauf vom Taylorreaktor (1) zur Homogenisierungsvorrichtung (16) eine Entgasungsvorrichtung (13) eingeschaltet ist.
- 30 12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Homogenisierungsvorrichtung (16) ein Extruder mit mindestens zwei Zufuhröffnungen ist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Homogenisierungsvorrichtung (16) ein Entgasungsextruder mit mindestens zwei Zufuhröffnungen ist.
- 5 14. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Homogenisierungsvorrichtung (16) ein statischer Mischer ist.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Entgasungsvorrichtung ein Entspannungsgefäß umfasst.
- 10 16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass dem Entspannungsgefäß (13) ein Druckhalteventil (11) vorgeschaltet ist.
- 15 17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass Mittel zur Zugabe mindestens eines Additivs in den Taylorreaktor (1) und/oder in die Homogenisierungsvorrichtung (16) vorgesehen sind.
- 20 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Taylorreaktor (1) ein ringspaltförmiges Reaktionsvolumen (2) aufweist, das sich zu einem Auslassbereich (9) öffnet.
- 25 19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Taylorreaktor (1) einen Rotor (4) umfaßt, der an einer seiner Stirnseiten drehbar gelagert ist.
- 30 20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Einlassbereich (8) im engsten Bereich des Reaktionsvolumens (2) des Taylorreaktors (1) vorgesehen ist.
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Auslassbereich (9) oberhalb des nichtgelagerten Endes (4.2) des Rotors (4) vorgesehen ist.

22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktorgehäuse bzw. die Reaktorwand (3) und/oder der Rotor (4) derart ausgestaltet ist oder sind, dass der Querschnitt des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) vom Einlassbereich (8) zum Auslassbereich (9) zunächst ansteigt, der Querschnittsanstieg aber zumindest über einen Teil der Länge des Rotors (4) nicht zunimmt.

23. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Auslassbereich (9) sich über das Reaktionsvolumen (2) hinaus in Durchflussrichtung verbreitert oder gleich bleibt und sich anschließend zu einem Produktauslass (10) verjüngt.

24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Produktauslass (10) sich mit seinem größten Durchmesser an den Auslassbereich (9) anschließt und sich in Durchflussrichtung verjüngt.

## Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken mit den folgenden Schritten:

- 5        - Herstellen einer Polyadditionsharzschmelze mittels eines Taylorreaktors (1) bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Polyadditionsharzes;
- Zuführen der Polyadditionsharzschmelze zu einer Homogenisierungsvorrichtung (16);
- Zugabe eines Vernetzers zu der Homogenisierungsvorrichtung (16) zum Herstellen einer Komponentenschmelze;
- Abgabe der Komponentenschmelze an eine Abkühleinrichtung (20) zur Verfestigung zum Endprodukt;
- Zufuhr des Endprodukts zu einer Pulverisierungseinrichtung

15

und Vorrichtung gemäß Fig. 1 zur Durchführung dieses Verfahrens

mit einem Taylorreaktor (1) mit einem Einlassbereich (8) zur Zufuhr der Prozessstoffe zum Herstellen einer Polyadditionsharzschmelze und mit einem

20

Auslass (10) zur Abgabe der Polyadditionsharzschmelze,

mit einer Homogenisierungsvorrichtung (16), die mindestens einen ersten und zweiten Einlass zur Zufuhr der von dem Taylorreaktor abgegebenen Polyadditionsharzschmelze und des Vernetzers sowie einen Auslass umfasst,

25 über den ein Produkt von der Homogenisierungseinrichtung (16) abgebar ist.

Fig. 1

1/2

100

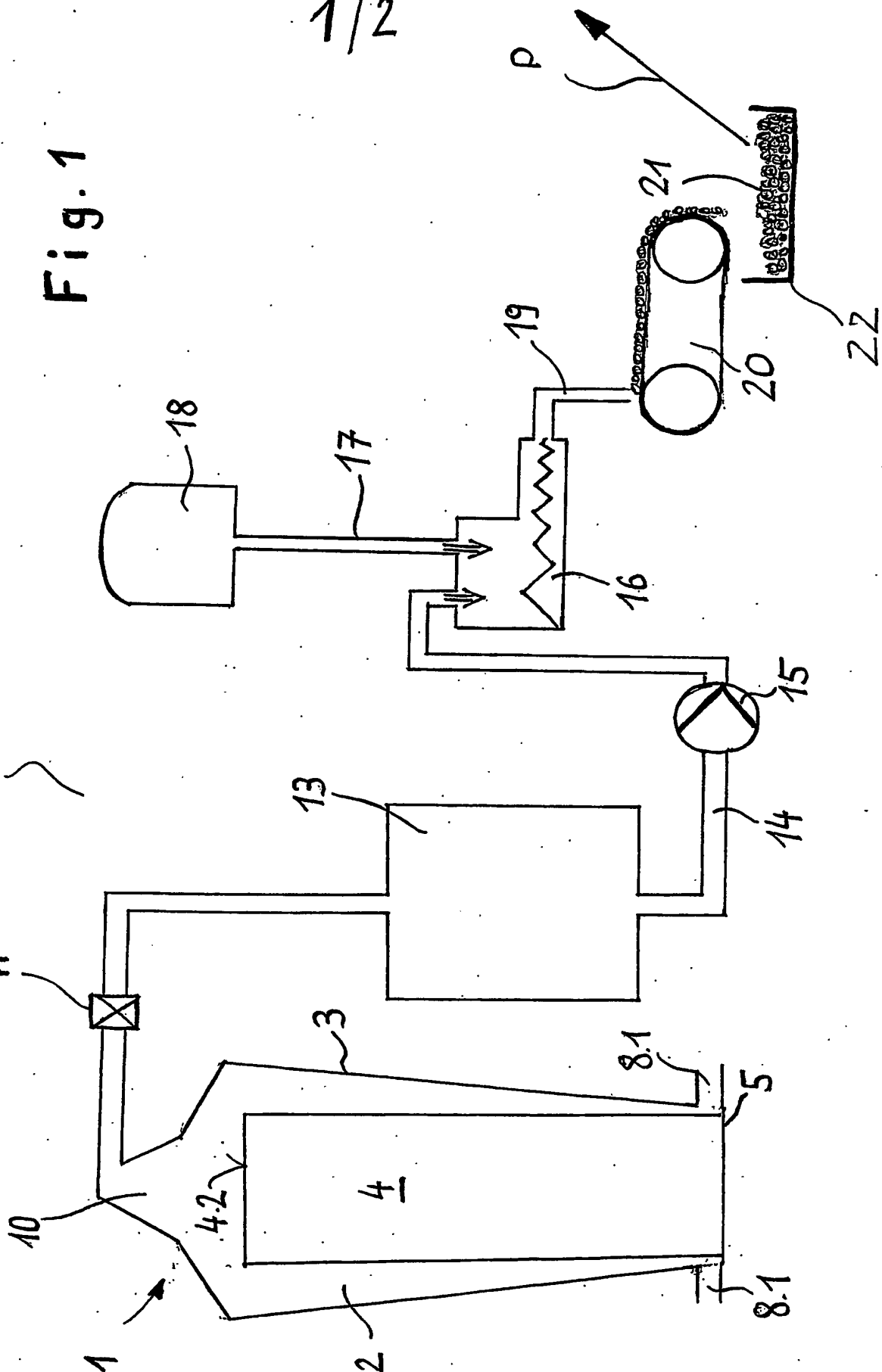
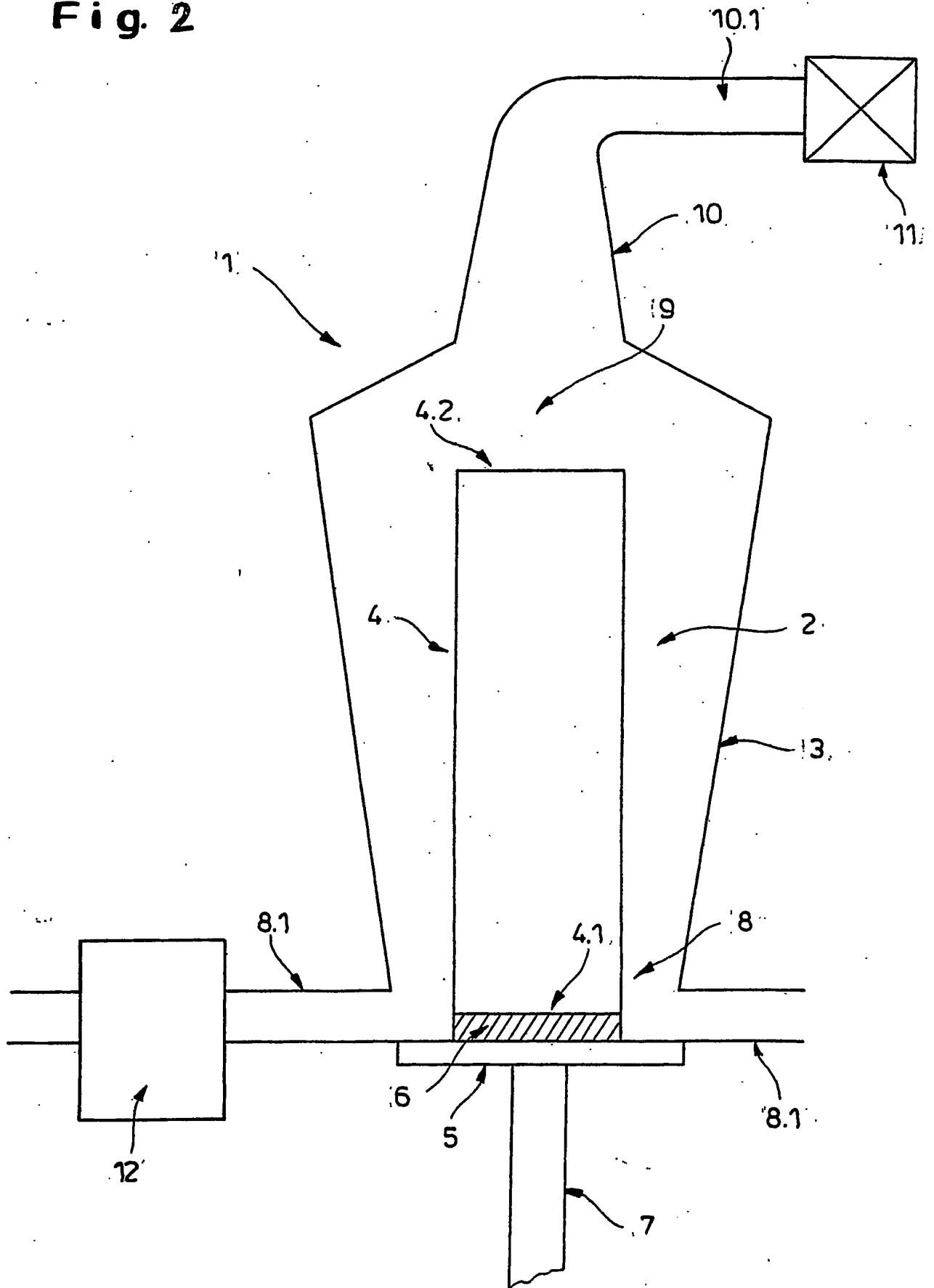


Fig. 2





This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**